



DEUTSCHES
PATENTAMT

21 Aktenzeichen: P 34 45 223.0
22 Anmeldetag: 12. 12. 84
43 Offenlegungstag: 3. 10. 85

DE 3445223 A1

30 Innere Priorität: 32 33 31
16.12.83 DE 33 45 613.5

71 Anmelder:
Herrmann, Martin, Prof. Dr.-Ing., 3050 Wunstorf, DE

74 Vertreter:
Leine, S., Dipl.-Ing.; König, N., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.,
Pat.-Anw., 3000 Hannover

72 Erfinder:
gleich Anmelder

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Verfahren zum Ausfällen von Eiweiß bei Milch und/oder Molke

Die Erfindung zur Enteiweißung von Milch (Süß- oder Sauermolke) und/oder Molke basiert auf Verfahrensschritten, die eine Entmineralisierung des Ausgangsproduktes beinhalten. Durch diese Verfahrensschritte wird eine Destabilisierung der Proteine erreicht, wodurch diese bei einem entsprechenden pH-Wert und einer Hitzebehandlung denaturiert werden. Diese denaturierten Proteine können vorzugsweise über einen Abtrennprozeß gewonnen werden, wobei eine Enteiweißung in Abhängigkeit von dem Entsalzungsgrad vorhanden ist. Der Eiweißgehalt in der Milch und/oder Molke kann bei diesem Verfahren auf Werte um 0,2% reduziert werden. Ferner ist es durch die Teil- oder Vollentsalzung von Milch und/oder Molke oder anderen Lebensmitteln möglich, bei der Säuerung bei gleichem pH-Wert zu einem nicht teil- oder vollentsalzten Produkt einen geringeren Säureanteil im Produkt zu erzielen. Von Interesse ist hierbei weiterhin die reduzierte Säuerungszeit neben anderen aufgezeigten Vorteilen.

DE 3445223 A1

P a t e n t a n s p r ü c h e
der Patentanmeldung

Verfahren zum Ausfällen von Eiweiß

bei Milch und / oder Molke

1. Verfahren zum Ausfällen von Eiweiß bei Milch und / oder Molke, bei dem die Milch und / oder Molke angesäuert, erhitzt und das ausgefallene Eiweiß abgetrennt wird dadurch gekennzeichnet, daß die Milch und / oder Molke vor der Erhitzung teil- oder vollentsalzt wird.
2. Verfahren zum Ausfällen von Eiweiß bei Milch und / oder Molke, bei dem die Milch und / oder Molke angesäuert, erhitzt und das ausgefallene Eiweiß abgetrennt wird dadurch gekennzeichnet, daß folgende Verfahrensschritte durchgeführt werden :
 - a. Teil- oder Vollentsalzung der Milch und / oder Molke
 - b. pH - Wert Einstellung der teil- oder vollentsalzten Milch und / oder Molke
 - c. Erhitzung der teil- oder vollentsalzten Milch und / oder Molke im isoelektrische Bereich der Proteine.
3. Verfahren zum Ausfällen von Eiweiß bei Milch und / oder Molke, bei dem die Milch und / oder Molke angesäuert, erhitzt und das ausgefallene Eiweiß abgetrennt wird dadurch gekennzeichnet, daß folgende Verfahrensschritte durchgeführt werden :

- a. Teil- oder Vollentsalzung der Milch und / oder Molke
- b. Erhitzung der teil- oder vollentsalzten Milch und / oder Molke
- c. pH - Wert Einstellung der heißen Molke durch Zugabe von Säuren derart, daß die Proteine im isoelektrischen Bereich durchlaufen werden.

4. Verfahren zum Ausfällen von Eiweiß bei Milch und / oder Molke, bei dem die Milch und / oder Molke angesäuert, erhitzt und das ausgefallene Eiweiß abgetrennt wird dadurch gekennzeichnet, daß folgende Verfahrensschritte durchgeführt werden :

- a. pH - Wert Einstellung der Milch und / oder Molke
- b. Teil- oder Vollentsalzung der Milch und / oder Molke
- c. Erhitzung der angesäuerten teil- oder vollentsalzten Milch und / oder Molke.

5. Verfahren zum Ausfällen von Eiweiß bei Milch und / oder Molke, bei dem die Milch und / oder Molke erhitzt wird und die ausgefallenen Proteine abgetrennt werden dadurch gekennzeichnet, daß folgende Verfahrensschritte durchgeführt werden :

- a. Teil- oder Vollentsalzung der Milch und / oder Molke
- b. Erhitzung der teil- oder vollentsalzten Milch und / oder Molke

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß der entmineralisierten Molke und / oder Milch nach der Entmineralisierung Milch und / oder Molke zugegeben wird.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß die entsalzten Milch und / oder Molke auf pH - Werte zwischen 3,5 und 5,4 eingestellt wird.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß vor dem Abtrennen der ausgefallenen Proteine die Milch und / oder Molke abgekühlt wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß die Milch und / oder Molke vor dem Abtrennen der Proteine auf 20 bis 70 °C gekühlt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß vor oder nach der Entsalzung die Milch und / oder Molke konzentriert wird.
11. Verfahren nach Anspruch 10 dadurch gekennzeichnet, daß die Milch und / oder Molke bis auf eine Trockensubstanz von 60 % eingestellt wird.
12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß die Ansäuerung bzw. die pH - Wert Einstellung durch eine Lauge, Säure oder mikrobiologisch erfolgt.
13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche dadurch gekennzeichnet, daß die Kopräzipitatbildung durch die Teil- oder Vollentsalzung bei Milch und / oder Molke und bei eiweißhaltigen Lebensmitteln in Abhängigkeit von dem Grad der Entsalzung durchgeführt wird.
14. Verfahren zur Verbesserung der Haltbarkeit von Milch-, Sauer- milch- und Käseerzeugnissen dadurch gekennzeichnet, daß vor der Säuerung bzw. Verkäsung eine Teil- oder Vollentsalzung erfolgt.
15. Verfahren nach Anspruch 14 dadurch gekennzeichnet, daß bei einer Teil- oder Vollentsalzung eine pH - Wert Absenkung bei einem geringeren Säureanteil im Produkt durchgeführt wird.

9.12.1984

P a t e n t a n m e l d u n g

Verfahren zum Ausfällen von Eiweißbei Milch und / oder Molke

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Ausfällen von Eiweiß bei Milch und / oder Molke, bei dem die Milch und / oder Molke angesäuert, erhitzt und das ausgefallene Eiweiß abgetrennt wird.

Die bei der Käseherstellung anfallende Molke weist einen Eiweißgehalt in der Größenordnung von 0,8 % auf. In der letzten Zeit sind Verfahren zur Enteiweißung von Molke entwickelt worden. Über die Ultrafiltration von Molke ist es möglich, den Eiweißanteil der Molke auf Werte von 0,18 - 0,26 % zu reduzieren, wobei mit der Ultrafiltration im Gegensatz zu anderen Verfahren natives Eiweiß gewonnen wird, das teilweise für eine Weiterverarbeitung durch eine thermische Behandlung denaturiert werden muß.

Mit den bisher bekannten Verfahren über die Hitzedenaturierung der Serumproteine (Centri - Whey - Verfahren und Thermoquarkverfahren) und Separierung dieser Proteine ist es möglich, Eiweißwerte in der Molke von 0,45 - 0,50 % zu erreichen, da nur etwa 50 % der Serumproteine über diesen Weg ausgefällt und über ein Abtrennverfahren gewonnen werden können. Zu berücksichtigen ist hierbei, daß bei der Molke ein Anteil von etwa 0,2 % Eiweiß als Reststickstoff vorhanden ist, der für eine Eiweißgewinnung nicht zur Verfügung steht.

Weiterhin ist aus der Literatur bekannt, daß die Molke bei der Herstellung von entsalztem Molkenpulver teil- oder vollentsalzt wird, wobei hierfür die Elektrodialyse oder der Ionenaustauscher eingesetzt werden.

Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe besteht darin, die Ausbeute an ausgefälltem Eiweiß bei der Hitze - Säure - Fällung zu verbessern.

Die Aufgabe wird gelöst, durch die in den Ansprüchen 1 - 5 angegebenen Verfahrensschritten.

Die Entwicklung dieses erfindungsgemäßen Verfahrens basiert auf der Entsalzung von Milch und / oder Molke, wobei über die Erhitzung nahezu 100 % der Serumproteine denaturiert und ausgefällt werden können.

Bei dem dieser Erfindung zugrunde liegendem Verfahren zur Reduzierung des Eiweißanteils in der Molke auf Werte um 0,2 % ist es notwendig, die Struktur der Inhaltsstoffe in der Milch und Molke näher zu betrachten.

Von der ernährungsphysiologischen Seite ist bekannt, daß die Serumproteine, nativ oder denaturiert, interessanter sind als die Kaseine. Im Vergleich hierzu haben die Serumproteine eine höhere ernährungsphysiologische Wertigkeit. Die technologische Bedeutung der Serumproteine ist dahingehend bekannt, daß Sie bereits ab 70 °C denaturieren und mit den Kaseinen bei der thermischen Behandlung Kopräzipitate bilden.

Eine weitere Bedeutung haben die Mineralstoffe, die in der Milch als Mengen- und Spurenelemente vorkommen.

Erhöht man den Salzanteil in der Milch oder in der Molke, konkurrieren in hohen Salzkonzentrationen die Salzkationen mit den Proteinen um Wassermoleküle, wodurch sich die Löslichkeit der Proteine verringert. Hierdurch können durch entsprechende Salzzugaben Proteine ausgefällt werden, das auf dem analytischen Sektor

bei der Enteiweißung von Milchproben genutzt wird.

Bei meinen Versuchen hat sich gezeigt, daß bei der Entsalzung der Milch und / oder Molke die Proteine andere Verhaltensformen zeigen, wobei der Salzgehalt zur Stabilisierung der Proteine eine weitaus größere Bedeutung aufweist als bisher angenommen.

Die durchgeführten Versuche weisen darauf hin, daß das entmineralisierte Produkt bezüglich der Stabilisierung der Proteine, in diesem Fall der Serumproteine, anscheinend einer Hitzebehandlung nicht mehr gewachsen ist.

Ferner ist eine weitergehende Kopräzipitatbildung (Komplexbildung von Kaseinen und Serumproteinen bei der Erhitzung) durch den fehlenden Mineralstoffgehalt vorhanden und somit eine nahezu 100 %ige Enteiweißung möglich.

Bei dem der Erfindung zugrunde liegenden Verfahren kann nach folgendem Verfahrensweg gearbeitet werden :

Sauermolke, Süßmolke und / oder Milch
Entsalzung - Elektrodialyse oder Ionenaustauscher
pH - Wert Einstellung
Erhitzung mit Heißhaltung
Kühlung
Abtrennen der ausgefallenen Proteine

Eiweiß und enteiweißte Molke und / oder Milch

Bei den Versuchen wurden die Proben mit einer Ultrazentrifuge enteiweißt, filtriert bzw. aus der dickgelegten Milch die Molke abgezogen. Die Versuche mit einem Separator der Fa. Westfalia, in dem das Eiweiß im Schlammraum der Trommel aufgefangen wurde, ergaben annähernd die gleichen Ergebnisse, wobei der Eiweißgehalt in der Molke geringfügig höher lag.

Beispiele

Eine Sauermolke mit einem Eiweißgehalt von 1 % wurde bei 95 oC 10 min erhitzt, bei 40 - 50 oC in einer Ultrazentrifuge separiert, wobei sich ein Eiweißgehalt in der Molke von 0,43 % ergab. Die derart behandelte Sauermolke wurde entsalzt und bei gleichbleibender Erhitzung und Separierung mit der Ultrazentrifuge ergaben sich in Abhängigkeit vom Entsalzungsgrad folgende Eiweißwerte in der Molke :

	PH-Wert der Sauermolke	Eiweißgehalt der elektro- dialysierten, erhitzten u. separierten Molke in %
Ausgangsmolke, nicht ent-	4.35	0.43
salzt	4.38	0.40
	4.40	0.36
	4.46	0.32
	4.62	0.30
	4.98	0.29
	5.32	0.28
nahezu vollentsalzte Molke	5.36	0.25

Aus dieser Tabelle ist ersichtlich, daß eine Korrelation zwischen dem Entmineralisierungsgrad und dem Resteiweißgehalt der erhitzten, separierten Molke vorhanden ist. Je weniger Mineralstoffe sich in der Molke befinden, desto geringer ist der Eiweißgehalt in der behandelten Molke. Weiterhin ist aus der Tabelle ersichtlich, daß die Entsalzung einen Einfluß auf den pH - Wert hat. Im Verlauf der Entsalzung hat sich der pH - Wert von 4,35 (Ausgangssalzgehalt der Molke) auf pH 5,36 (Entsalzungsgrad etwa 80%) erhöht.

Andere Versuchsreihen zeigten folgende Resultate :

Elektrodialysierte Milch, pH 4,82, Eiweiß 0,60 % wurde mit 38 % Magermilch versetzt. Das Gemisch hatte einen pH - Wert von 6,50 und einen Eiweißgehalt von 1,73 %. Dieses wurde erhitzt und mit Zitronensäure auf einen pH - Wert von 4,5 bei der angeführten Erhitzungstemperatur eingestellt.

Erhitzungs- temp. in °C	Heißhaltezeit in min	Eiweißgehalt der be- handelten Molke in %
90	5	0,193
90	15	0,175

Elektrodialysierte Molke wurde mit 20 % Magermilch versetzt. Der pH - Wert der Mischung betrug 5,7, der Eiweißgehalt 1,165 %. Die Mischung wurde erhitzt, in heißem Zustand auf einen pH - Wert von 4,5 eingestellt und separiert.

Erhitzungs- temp. in °C	Heißhalte- zeit in min	pH nach der Erhitzung	Eiweißgehalt der be- handelt. Molke in %
90	5	5,60	0,212
90	15	5,70	0,137
90	30	5,75	0,205

Die Behandlung dieser Molke / Milch kann auch derart erfolgen, daß die Milch vor der Entsalzung der Molke zugegeben wird und die Molke mit der Milch entsalzt wird.

Elektrodialysierte Molke wurde vor der Erhitzung auf einen pH - Wert von 4,1 mit Zitronensäure eingestellt, erhitzt und separiert, wobei die pH - Wert Einstellung auch vor der Entsalzung derart durchgeführt werden kann, daß nach der Entsalzung der gleiche pH - Wert erzielt wird.

Erhitzungs- temp. in oC	Heißhalte- zeit in min	pH nach der Erhitzung	Eiweißgehalt der be- handelt. Molke in %
90	5	4,5	0,120
90	15	4,6	0,190
90	30	4,6	0,161

Elektrodialysierte Molke mit einem pH - Wert von 4,82 und einem Eiweißgehalt von 0,67 wurde erhitzt und separiert.

Erhitzungs- temp. in oC	Heißhalte- zeit in min	pH nach der Erhitzung	Eiweißgehalt der be- handelt. Molke in %
90	5	5,2	0,124
90	15	5,1	0,151
90	30	5,0	0,124
95	5	5,4	0,141
95	15	5,3	0,166
95	30	5,2	0,125

Bei diesen Versuchen zeigt sich ,daß der Entmineralisierungsgrad, der eingestellte pH - Wert, die Erhitzungstemperatur und die Erhitzungszeit einen Einfluß auf die Enteiweißung der Milch und / oder Molke haben.

Eine weitere Möglichkeit bei der Entsalzung von Milch besteht in der alleinigen Eiweißgewinnung, wobei dieses Eiweiß als Kopräzipitat vermarktet werden kann.

Milch wird durch ein geeignetes Verfahren entsalzt, auf einen pH - Wert von 4,0 - 5,2 mikrobiologisch gesäuert bzw. auf diesen pH - Wert mit einer Säure eingestellt, auf eine Temperatur über 80 oC zur Denaturierung der Serumproteine erhitzt, gekühlt und

durch ein geeignetes Verfahren das ausgefallene Eiweiß abgetrennt. Durch die bei der Erhitzung entstehende Kopräzipitatbildung erfolgt bei dem sich anschließenden Abtrennverfahren eine nahezu vollständige Enteiweißung der Milch, bzw. der Molke auf Werte um 0,2 % in Abhängigkeit von dem Entmineralisierungsgrad.

Nach diesen aufgeführten Beispielen kann die Enteiweißung der Milch und / oder Molke durch eine Teil- oder Vollentsalzung mit einer pH - Werteinstellung und einer Erhitzung erfolgen, wobei die Erhitzung im isoelektrischen Bereich der Proteine erfolgt.

Das abgetrennte Eiweiß wurde Speisequark zugefügt. Im Vergleich zu einem UF - Quark, hergestellt aus süßem Vollkonzentrat, trat hierbei während der Lagerung keine bittere Geschmackskomponente auf.

Bei der Käseherstellung ergeben sich noch zusätzliche Möglichkeiten. Milch wird teil- oder vollentsalzt, auf eine Temperatur von 90 bis 95 °C erhitzt, mikrobiologisch gesäuert bzw. über die Säuerung dickgelegt und über ein geeignetes Verfahren das ausgefallene Eiweiß abgetrennt. Die dabei anfallende Molke weist dabei in Abhängigkeit von dem Entsalzungsgrad einen Eiweißgehalt bis zu 0,2 % auf, wobei gleichzeitig der Mineralstoffgehalt reduziert ist. Weiterhin kann es sinnvoll sein, die Trockensubstanz in der Milch und / oder Molke derart zu erhöhen, daß keine oder nur eine reduzierte Menge an Molke anfällt.

Eine nach diesen Verfahren enteiweißte, entmineralisierte Molke bietet sich u.a. auch für die Lactosegewinnung an. Weiterhin kann eine Trocknung mit anderen Komponenten ohne Schwierigkeiten durchgeführt werden, da die Einstellung des pH - Wertes durch das Fehlen des Puffersystems im Vergleich zu einer Sauermolke wesentlich erleichtert wird.

Weitere Vorteile bestehen darin, daß eine Magermilch bzw. eine Süßmolke in einer wesentlich kürzeren Zeit durch das Fehlen eines Puffersystems gesäuert werden kann. Bei einer Entmineralisierung auf 80 % des ursprünglichen Aschegehaltes beträgt die Säuerungs-

zeit nur noch etwa 40 % der üblichen Zeit.

Magermilch wurde entmineralisiert und bei 23 °C mit der üblichen Menge an Säuerungskulturen versetzt. Für die Säuerung bis zu einem pH - Wert von 4,6 wurden nur 8 Stunden an Stelle von 20 Stunden benötigt. Auch hier zeigte sich wie bei der Enteiweißung, daß die Höhe der Entmineralisierung für eine Verkürzung der Säuerungszeit ausschlaggebend ist, wobei eine direkte Beziehung, Entmineralisierungsgrad - Säuerungszeit, vorhanden ist.

Ferner hat sich gezeigt, daß die geschmackliche Komponente durch die Entmineralisierung verbessert werden kann. Der Anteil der gebildeten Milchsäure für die pH - Wert Reduzierung ist z.B. bei den Produkten Quark und Sauermilcherzeugnisse wesentlich verringert, die Keimzahl durch das teilweise ausgeschaltete Puffersystem im Produkt reduziert, wodurch im Produkt ein niedriger pH - Wert eingestellt werden kann. Dieser macht sich positiv bei einer Haltbarkeitsverlängerung des Produktes bemerkbar, ohne daß das Produkt eine saurere Geschmackskomponente aufweist. Beispielsweise kann daher bei Sauermilcherzeugnissen und Quark der Zuckeranteil der Fruchtzubereitungen reduziert werden, um für die geschmackliche Komponente das gleiche Zucker - Säureverhältnis zu erreichen.

Die Entmineralisierung bei den o.g. Verfahrensschritten bzw. bei der Herstellung dieser Produkte erfolgt durch die Elektrodialyse, den Ionenaustauscher, einer chemischen Entsalzung oder durch andere Verfahren.